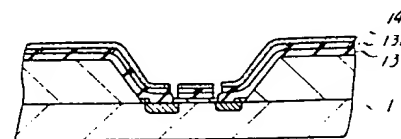


- (54) **METHOD AND DEVICE OF SEMICONDUCTOR**  
 (11) Kokai No. 52-56868 (43) 5.1 (21) Appl. No. 50-132643  
 (22) 11.5.1975  
 (71) TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.  
 (72) KOSUKE SUMITOMO (3)  
 (52) JPC: 99(5)C3;99(5)H0;99(5)E3  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. H01L21/302, H01L27/04, H01L21/88, H01L21/76



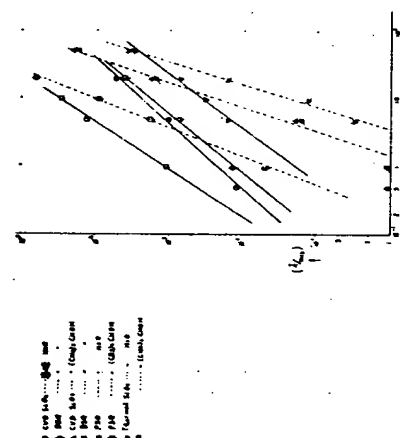
**PURPOSE:** To improve integration of IC so as not to form whisker even when it is used negative resist by covering Al wiring formed on the semiconductor substrate with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane and by removing wire taking-out part.

**CONSTITUTION:** Vapor-deposit Al layer 13 on the whole surface of semiconductor substrate 1 on which element region is formed by photo-etching and diffusion method and oxidize anode to convert it into porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer 13a. Color layer 13a by organic dye and spread resist membrane 14 and form wiring pattern 15 by photo-etching. As this  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is colored by dye, reflection coefficient of the surface is very low and therefore whisker will not be generated even if nega-resist is used. And then remove organic material which is formed in the reaction of dye and resist and remove wire taking-out part. Thus prevention of generating whisker causes no disconnection among multilayers formed.

- (54) **PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR ELEMENT**  
 (11) Kokai No. 52-56869 (43) 5.10.1977 (21) Appl. No. 50-132646  
 (22) 11.5.1975  
 (71) TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.  
 (72) SHUNICHI KAI (2)  
 (52) JPC: 99(5)C3;99(5)B12;99(5)C23  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. H01L21/302, H01L21/22, H01L21/31

**PURPOSE:** To make probable to perform superior selective etching by using three dimensional solution of  $\text{R}(\text{OH})_n\text{-H}_2\text{O-HF}$  (R is alkyl group and  $n=1, 2, 3$ ) against coating of such as  $\text{SiO}_2$ , PSG and BSG, which are formed on the semiconductor substrate.

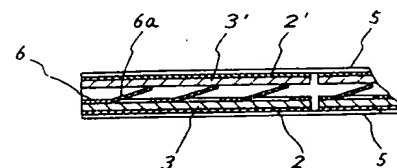
**CONSTITUTION:** For example if it is used mixed solution of dense HF concentration (49%) and  $\text{R}(\text{OH})_n$  (where it is alcohol and R is alkyl group) and water, etching rates against different glasses have different values; in the alcohol solvent etching speed V can be written as  $V=K[\text{HF}]^M[\text{H}_2\text{O}]^N$  (HF concentration should not exceed 50 volume %), where  $M=2$  and  $N=1$  against  $\text{SiO}_2$  and BSG and  $M=1.5$  and  $N=1$  against PSG. And in the aqueous solvent it is written as  $V=K[\text{HF}]$  (HF concentration should not exceed 20 volume %), where constant K varies according to temperature, kinds of materials to be etched and those of solvent of the solution. This process makes use of these variation.



- (54) **HOLDING OF SUBSTRATE**  
 (11) Kokai No. 52-56871 (43) 5.10.1977 (21) Appl. No. 50-133514  
 (22) 11.5.1975  
 (71) NIPPON DENKI K.K. (72) TATSUHIKO MIYAZAWA  
 (52) JPC: 99(5)C3;99(5)C1;59G41;99(5)A04  
 (51) Int. Cl<sup>2</sup>. H01L21/302, H05K3/00

**PURPOSE:** To get complete fit between mask and substrate which is easy to be broken such as silicon wafer and ceramic substrate by holding it to frame of substrate holder by pressing the facing substrate of overlaid masks with elastic material between them to the outward direction.

**CONSTITUTION:** Overlay mask 2, substrate 3, mask 2', and substrate 3' respectively in the frame of substrate holder whose cross section has U shape so that substrates 3 and 3' are facing each other. Then put elastic part 6 equipped with plural numbers of plate spring pieces 6a which are made of thin stainless steel plate by bending one side of it and which is protruding slanting direction between the substrates 3 and 3' and fix it by pressing to holder frame 5 via masks 2 and 2' to the direction that facing substrates separate off. Therefore it is possible to get uniform pressure and to get excellent contactness and to avoid the damage of the substrate.





特許法第38条ただし書  
の規定による特許出願

特 許 願 ( 4 )  
50.11.25  
昭和 年 月 日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称 ハンドタイン シ セイソウホウホウ  
半 導 体 素 子 の 製 造 方 法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発 明 者 カマダケンコウマサキヲイワノカキトウシバチロウ  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1  
東京芝浦電気株式会社トランジスタ工場内

ヒラキ シュン イチ  
陽 俊 一 (ほか 2 名)

4. 特許出願人

(307) 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
東京芝浦電気株式会社 3 事務所  
代表者 玉 置 敬 三

5. 代 理 人

〒 144  
東京都大田区蒲田 4 丁目 41 番 11 号 第一津野田ビル  
井上特許事務所内  
電 話 736-3558  
(3257) 弁理士 井 上 一 男

50 132646

明 細 書

1. 発 明 の 名 称 半 導 体 素 子 の 製 造 方 法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 半 導 体 素 子 の 製 造 に お い て、半 導 体 基 板 の 主  
面 に 形 成 し た  $SiO_2$ 、 $PSG$ 、 $BSG$  等 の 被 膜 に 対 し、  
 $R(OH)_n$  (たゞし  $R$  は アルキル基にして  $n=1, 2, 3$ ) -  $H_2O$  -  $HF$  の 三 元 系 溶 液 を も つ て 処  
理 を 施 す こ と を 特 徴 と す る 半 導 体 素 子 の 製 造 方 法。

(2)  $R(OH)_n$  (たゞし  $R$  は アルキル基にして  $n=1, 2, 3$ ) -  $H_2O$  -  $HF$  よりなる三元系溶液の  
配合比、アルキル基の種類を選択して  $SiO_2$ 、 $PSG$ 、  
 $BSG$  等 各 被 膜 に 対 す る 選 択 処 理 を 施 す こ と を 特  
徴 と す る 特 許 請 求 の 範 囲 第 1 項 記 載 の 半 導 体 素  
子 の 製 造 方 法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

半 導 体 素 子 の 製 造 に お い て、半 導 体 基 板 の 主 面  
上 に  $PSG$  (リン珪酸ガラス)、 $BSG$  (ボロン珪酸  
ガラス)、 $SiO_2$  の 如 き ガ ラ ス 膜 を 被 覆 し、こ れ  
を 所 定 の 形 状 に 形 成 し こ れ を マ ス ク と し て 不 純 物

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 52-56869

③公開日 昭52.(1977) 5.10

②特願昭 50-182646

②出願日 昭50.(1975) 11.5

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7113 57  
6684 57  
7216 57

⑤2日本分類

996C3  
996B12  
996C23

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

H01L 21/302  
H01L 21/22  
H01L 21/31

識別  
記号

拡散の如き処理を施す工程がある。

上記  $PSG$ 、 $BSG$  等のマスクの形成には選択エツ  
ティングの手段によるが、このエツティング液には従  
来  $HF$ 、 $HNO_3$  等の混酸、または  $NH_4F$ 、 $HF$  等の混  
液が用いられ、エツティング速度のコントロールに  
は溶質の濃度を変化させることで行なわれていた。  
上記一例のエツティング液に  $P$  液と称せられる  $HF$   
 $40cc$ 、 $HNO_3$   $35cc$ 、 $H_2O$   $900cc$  でなる配合液が広  
く用いられている。いま上記の液を用いて、

(A) を  $PSG$  とシリコンの熱酸化膜との天々のエ  
ツティングレート ( Etching rate ) の比で表わさ  
れる選択比。

(B) を  $PSG$  とシリコンの気相成長酸化膜との選  
択比。

(C) を  $PSG$  と  $BSG$  との選択比。

(D) を  $BSG$  とシリコンの熱酸化膜との選択比。

をもつて表わすとき

(A) = 79 (B) = 13 (C) = 20 (D) = 4

にてこれらの間には大きな隔りが認められない。  
即ち選択拡散には適さない欠点がある。

本発明は上記従来欠点を除去するために、選択拡散に有効なエッチング処理液による処理方法を含む半導体素子の製造方法を提供するものである。

本発明にかゝる半導体素子の製造方法は、(1)半導体素子の製造において、半導体基板の主面に形成した $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PSG}$ 、 $\text{BSG}$ 等の被膜にたいし、 $\text{R}(\text{OH})_n - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ （ただし $\text{R}$ はアルキル基にして $n = 1, 2, 3$ ）の三元系溶液をもつて処理を施すことを特徴とする。さらに(2) $\text{R}(\text{OH})_n - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ （ただし $\text{R}$ はアルキル基にして $n = 1, 2, 3$ ）よりなる三元系溶液の配合比、アルキル基の種類を選択して $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PSG}$ 、 $\text{BSG}$ 等各被膜に対する選択処理を施すことを特徴とする上記第1項記載の製造方法である。

以下に本発明の製造方法の実施例につき詳細に説明する。処理の一切のエッチングを各被膜の保護膜に選択的に施すにあたり、 $\text{HF}$ 濃度液（49%）、 $\text{R}(\text{OH})_n$ （アルコール、 $\text{R}$ はアルキル基）および水との混液を用いることによつて各被膜のラス加工

に対するエッチングレートに相違のあることを見出した。溶液の種類によりエッチング速度の相違、即ちエッチング速度の水濃度依存性、 $\text{HF}$ 濃度依存性は第1図に示す如く実験によつて求めた。これを理論的に説明すると次の如くなる。即ちエッチング速度はアルコール溶液中で(1)式の如くなる。

$$V = k [\text{HF}]^m [\text{H}_2\text{O}]^n \quad (1)$$

（ $\text{HF}$ 濃度は50vol%以内で成立するもの）

そして上式は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{BSG}$ に対しては $m = 2$ 、 $n = 1$ であり、 $\text{PSG}$ に対しては $m = 1.5$ 、 $n = 1$ である。

次に水溶液中では次の(2)式の如くなる

$$V = k [\text{HF}]$$

（ $\text{HF}$ 濃度は20vol%以内で成立するもの）

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{PSG}$ 、 $\text{BSG}$ のいずれに対しても同じである。

ところで式(1)、(2)における速度定数 $k$ は濃度、被エッチング物質の種類及びエッチング液の溶媒の種類によつて変化し

1) 本発明によるエッチング液では主としてこれらの差を利用するものである。

2) 次に本発明によるエッチング液では第2図

第1表

$\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ 系、 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HF}$ 系、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{HF}$ 系、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}-\text{HF}$ 系

(A)	79	2180	1497	941
(B)	13	288	238	148
(C)	20	390	211	162
(D)	4	6	7	6
(E)	0.7	0.7	1.1	0.9

（ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{BSG}$ 、 $\text{PSG}$ に対するエッチングレート（etching rates）の $\text{HF}$ 濃度依存性）に明らかなように $\text{HF}$ の濃度のみならず、 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度を変化させるもので、たとえば $\text{HF}$ 濃度のわずかな変化がエッチング速度を大きく変化させることが可能である。

3) 水に稀釈される他の有機溶媒（一例としてジオキサン）でも同様の結果が考えられる。

次に一例の5 vol%アルコール液によるエッチング液の選択比（エッチングレートの比）を次の第1表に示す。第1表において

(A)は $\text{PSG}$ とシリコンの熱酸化膜との天々のエッチングレート（etching rate）の比で表わす選択比。

(B)は $\text{PSG}$ とシリコンの気相成長酸化膜との選択比。

(C)は $\text{PSG}$ と $\text{BSG}$ との選択比。

(D)は $\text{BSG}$ とシリコンの熱酸化膜との選択比。

(E)は $\text{BSG}$ とシリコンの気相成長酸化膜との選択比。

上表からも明らかな如く、従来の $\text{H}_2\text{O}$ の溶媒<sup>(カ)</sup>1500とした場合に比して本発明のアルコールを加えた場合、選択比の著しい向上が目立つ。特に(A)、(B)、(C)等において顕著な効果があり、下地がシリコンであつても同様の効果が得られた。またアルコールの中でもメタノール（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）が顕著である。ただし5 vol%以上の濃度で使用するときには逆の結果が得られ、イソプロピルアルコールの場合が最もよい選択性を示した。そのため用いるエッチング速度により選択性の最大な溶媒を選ぶ必要がある。即ち5 vol%未満の濃度ではメチルアルコール、5 vol%以上の濃度ではイソプロピ

ルアルコール溶液の場合に選択性は最も良い。

さらに conc HF 酸 ( 希酸濃度 ) のアルコール 50 vol% 未満の溶液について効果が認められる。これは選択比対濃度を示す第3図において、縦軸に選択比 (A)(B)(C) については対数目盛、(D) については整数目盛、横軸に conc HF (49%) のアルコールによる希釈濃度 (vol%) で示す曲線 (A) ~ (D) に明らかな如く、50 vol% 未満の濃度において選択比の最大値が存在するが、これは SiO<sub>2</sub>, BSG の場合 1 vol% 未満の濃度では実質的に反応が起らず、PSG の場合反応が起る事から生ずるものである。また図から判ることは選択比は 1 ~ 5 vol% に最大値に達し、BSG の選択性が最大となる希釈濃度は 20 ~ 30 vol% にあり、PSG の場合と異なっている。さらには第1表 (D) から明らかな如く H<sub>2</sub>O 溶液よりも良好な選択性を備える。

本発明によればガラス質に対する良好な選択性が得られるので、半導体基板に共存する微細値のガラス質膜に対する選択エッチングに極めて顕著な効果を発揮する。

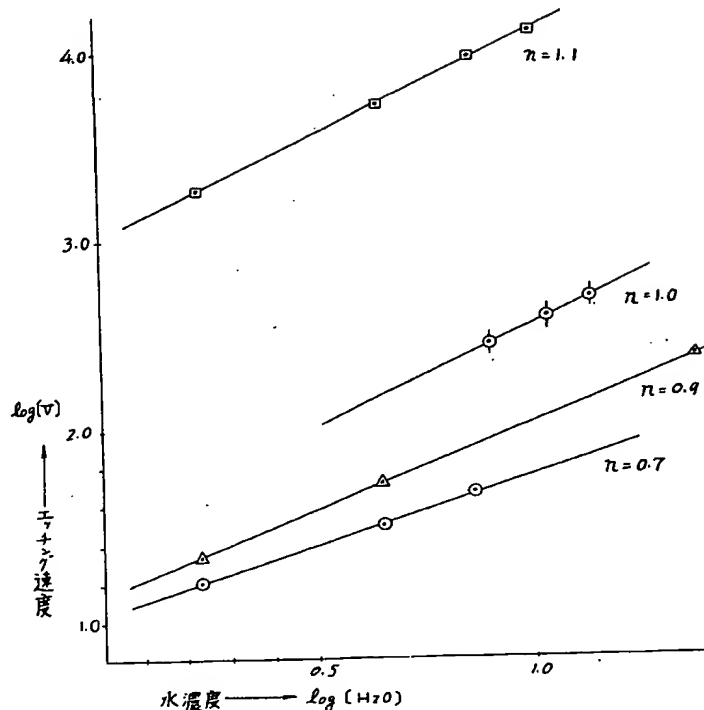
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はエッチング速度の水濃度依存性、HF 濃度依存性を示す図、第2図は SiO<sub>2</sub>, BSG, PSG に対するエッチングレートの HF 濃度依存性を示す図、第3図は選択比対濃度を示す図である。

(3257) 代進人 井上 一 男

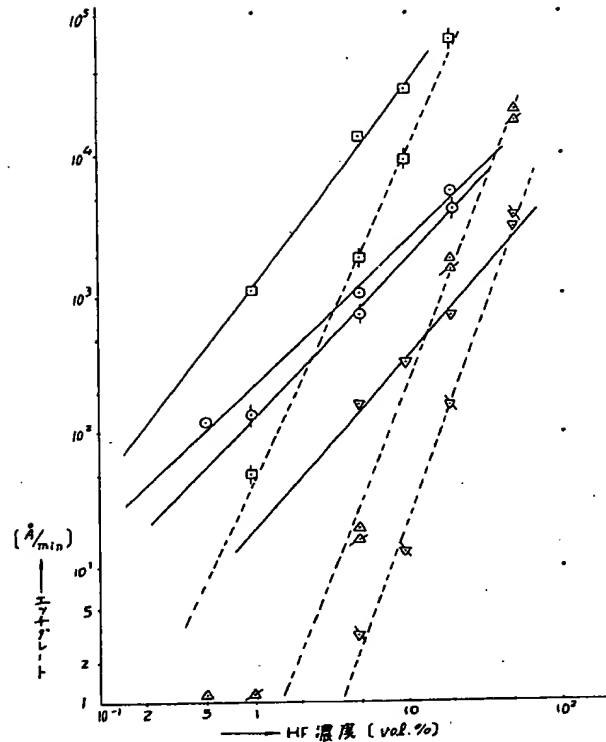
オ1図

オ1図凡例  
 ○: (HF) = 1.46 Mol/L  
 ◇: (HF) = 4.38 "  
 溶液 CH<sub>3</sub>OH  
 Temp. 25°C  
 CVD SiO<sub>2</sub>  
 △: (HF) = 1.46 Mol/L  
 BSG  
 □: (HF) = 1.46 Mol/L  
 PSG

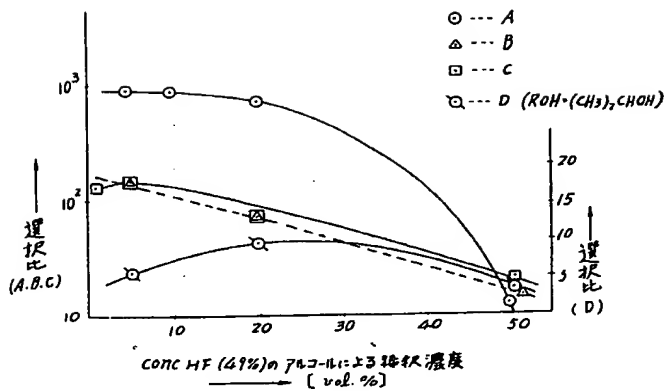


オ Z 図

- オ Z 図凡例
- CVD  $\text{SiO}_2$  --- 溶媒  $\text{H}_2\text{O}$
  - ◇ BSG --- " "
  - △ CVD  $\text{SiO}_2$  ---  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
  - ▽ BSG --- " "
  - PSR --- "  $\text{H}_2\text{O}$
  - ◇ PSR --- "  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
  - ▽ TAcma $\text{SiO}_2$  --- "  $\text{H}_2\text{O}$
  - ✕ --- "  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$



オ 3 図



## 6.5. 添付書類の目録

- |          |     |
|----------|-----|
| (1) 委任状  | 1 通 |
| (2) 明細書  | 1 通 |
| (3) 図面   | 1 通 |
| (4) 願書副本 | 1 通 |

## 7.6. 前記以外の発明者

2 字訂正

## (1) 発明者

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1  
東京芝浦電気株式会社トランジスタ工場内

ア 安 島 タカシ

同 所

ヨネ ザワ トシ オ  
米 沢 敏 夫